



XX SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOPROCESSOS XI SIMPÓSIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE BIOMASSA

01 a 04 de setembro de 2015
Fortaleza, Ceará, Brasil

O PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO NO CONCEITO DAS BIORREFINARIAS

Héctor A. Ruiz¹, Aloia Romani², Michele Michelin³, Fabiano A. Gonçalves⁴, Jesús Velazquez¹, Elisa Zanuso¹, Anely A. Lara-Flores¹, Rosa M. Rodríguez-Jasso¹ e José A. Teixeira²

¹ Universidade Autónoma de Coahuila, Departamento de investigação em Alimentos, Grupo de biorrefinaria.

² Universidade do Minho, Centro de Engenharia Biológica.

³ Universidade de São Paulo, Departamento de Biologia.

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

E-mail: hector_ruiz_leza@uadec.edu.mx

RESUMO

Hoje em dia os pré-tratamentos precisam ser robustos, para num mesmo processo, se produzirem compostos de alto valor acrescentado, como os xilooligossacarídeos (XOS) que podem ser aplicados na indústria alimentar, farmacêutica e energética, além de isto a produção de substratos para a conversão em biocombustíveis, como o bioetanol, e assim reduzir os altos custos das biorrefinarias de segunda geração. Além disso, é fundamental no desenvolvimento de reatores que ajudem a eficientar o processo de aquecimento em processos hidrotérmicos. Por tanto, o processo hidrotérmico reúne as características para ser aplicado ao conceito de biorrefinaria de segunda geração. Neste trabalho, apresenta-se o fundamento, e uma serie aplicações do pré-tratamento hidrotérmico realizados no nosso grupo de trabalho.

1. INTRODUÇÃO

A procura global crescente por biocombustíveis reflecte-se no aumento da sua produção global que aumentou 17 % em 2010, em relação a 2009 (www.worldwatch.org). O grande interesse pelos biocombustíveis é a procura da independência dos combustíveis de origem fóssil. Uma alternativa

para estes é a produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos (MLs), chamados de segunda geração. No entanto, este processo ainda não é lucrativo e a sua comercialização ainda está em desenvolvimento. Isto deve-se a várias razões, tais como as diferentes políticas públicas nos vários países, mas também às dificuldades de natureza operacional inerentes ao processo. A produção mundial de bioetanol em 2012 foi de 82,567.40 milhões de litros (F.O Licht's World Ethanol and Biofuels Report). Os biocombustíveis como o bioetanol apresentam ainda vantagens ambientais, econômicas e até mesmo sociais. Perante este cenário, o bioetanol passará a constar de forma definitiva na agenda dos governos e das políticas de praticamente todos os países. Por outro lado, nos últimos anos surgiu um conceito ou filosofia chamado biorrefinarias integradas, um conceito análogo ao das refinarias de petróleo (Ruiz et al. 2013a). Hoje em dia o papel das biorrefinarias centra-se na integração de processos tradicionais e modernos para a utilização de biomassa renovável na produção de energia e produtos de alto valor. O processo geral da produção de bioetanol a partir de materiais lignocelulósicos consiste em: 1) moagem de material, 2) pré-tratamento, 3) sacarificação enzimática e 4) bioconversão dos açúcares obtidos em bioetanol. Com base no conceito de biorrefinaria, o pré-tratamento desempenha um papel fundamental nesta filosofia, uma vez que produz compostos de alto valor e substratos para a produção de biocombustíveis. Este trabalho concentra-se em o pré-tratamento hidrotérmico e na intensificação de processos para a produção de bioetanol e produtos de alto valor agregado a partir de materiais lignocelulósicos, tendo em conta o conceito das biorrefinarias.

2. PRÉ-TRATAMENTO HIDROTÉRMICO: FUNDAMENTOS

Nas últimas décadas houve um grande interesse na investigação no sentido de melhorar a hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos, com o intuito de tornar mais eficiente a conversão da celulose e hemicelulose em bioetanol, estando muitos estudos a ser realizados nos pré-tratamentos. Em teoria, o processo de pré-tratamento ideal no conceito de biorrefinaria deverá ser capaz de: 1) reduzir o tamanho das partículas lignocelulósicos, 2) maximizar a recuperação de celulose, 3) obter um substrato susceptível a hidrólise enzimática, 4) evitar a formação de produtos de degradação dos açúcares como ácido acético, furfural, hidroximetilfurfural e ácidos fenólicos (inibidores da fermentação), 5) deslignificar e ao mesmo tempo preservar a hemicelulose, 6) recuperar os co-produtos de valor acrescentado (Romaní et al. 2010). Contudo, esta etapa de pré-tratamento aumenta o custo efetivo do processo global de conversão de materiais lignocelulósicos, sendo uma das etapas mais dispendiosas de todo o processo. Deste modo, torna-se essencial aproveitar todos os produtos e co-produtos no processo de pré-tratamento, aplicando o conceito de biorrefinaria, o que ajudará a diminuir o impacto económico global e ambiental do processo de segunda geração. A classificação dos pré-tratamentos está agrupado em: físicos (tratamento mecânico por trituração, moagem), físico-químicos (água líquida quente, explosão a vapor, alta energia de radiação, explosão por fibra de amónia), químicos (líquidos iónicos, peróxido de hidrogénio, ozónio, ácidos diluídos ou concentrados, bases alcalinas como hidróxido de sódio, organosolv com e sem catalisador, explosão a vapor com catálise), biológicos (fungos de degradação) e por último uma combinação dos mesmos pré-tratamentos (Galbe e Zacchi, 2012).

Todavia, nenhum deles é considerado claramente superior aos restantes, já que é difícil avaliar e comparar as tecnologias dos pré-tratamentos. Cada um apresenta vantagens e desvantagens.

O processo hidrotérmico (autohidrólise ou água líquida quente), é considerado um dos métodos mais promissores de pré-tratamento dos materiais lignocelulósicos no conceito de biorrefinarias. Trata-se de um processo que pode ser considerado amigo do ambiente, que consiste na utilização de água a alta temperatura (geralmente entre 160 °C e 220 °C) e alta pressão, provocando o aumento da sua força iônica (Vallegos et al. 2015). Este método leva a uma despolimerização da hemicelulose, que é catalisada pelos íons hidrogênio gerados in situ pela autoionização da água e pelo ácido acético formado na reação da mesma hemicelulose. Dependendo da severidade do processo (tempo e temperatura), grau de polimerização da hemicelulose pode aumentar ou diminuir. Deste processo resulta uma fase líquida, contendo principalmente hemicelulose, e uma fase sólida contendo celulose e lignina. Além disso, diferentes quantidades de lignina podem ser extraídas com água e em tais condições a celulose permanece praticamente intacta. O processo hidrotérmico não requer o uso de ácidos e, conseqüentemente, não há necessidade de se trabalhar com reatores altamente resistentes à corrosão, reduzindo o custo deste processo (Ruiz et al. 2013a). Uma abordagem comum para avaliar a intensidade do pré-tratamento hidrotérmico (autohidrólise) é o emprego do chamado fator de severidade (R_0), definido por Overend e Chornet (Ruiz et al. 2013a). Uma vez que R_0 depende da temperatura e do tempo, este fator pode ser usado para medir o efeito combinado de ambas as variáveis num dado tratamento (Liu et al. 2015).

2.1. Aplicações do processos hidrotérmico no conceito de biorrefinaria

Em seguida, são apresentados uma série de trabalhos realizados no nosso centro de investigação usando o processo de autohidrólise baseada no conceito de biorrefinaria (Fig. 1). Ruiz et al., (2012) determinaram os efeitos na produção de bioetanol usando como substrato a palha de trigo tratada com o processo de autohidrólise, obtendo um material muito susceptível à hidrólise enzimática e fermentação, as produções máximas de etanol obtidas a partir de 50 g/L glucose foram de 24.12 e 24.38 g/L. Romani et al. (2012) estudaram a produção de bioetanol a partir da fração celulósica de *Eucalyptus globulus* tratada por autohidrólise em regime não-isotérmico, obtendo altas conversões de glucose a etanol (um rendimento em etanol de 91 %). Ruiz et al. (2011) estudaram as condições de pré-tratamento de diferentes misturas de palha de trigo moída, a fim de se obter um melhor fracionamento desta biomassa, e avaliar a eficiência do pré-tratamento hidrotérmico, os resultados demonstraram que o uso de misturas com distribuições de tamanho de partícula diferentes (> 1,0 mm (mesh 18), 1,0-0,5 mm (mesh 35), 0,5-0,3 mm (mesh 50) e < 0,3 mm (pan)) tem uma influência significativa na eficiência do pré-tratamento hidrotérmico. Uma recente aplicação dos licores hemicelulósicos é a produção de enzimas (8). Michelin et al. (2012) estudaram a produção de enzimas xilanases usando o licor (hidrolisado) hemicelulósico a partir de caroço de milho, sendo obtidos altos níveis de actividade de enzimas xilanases (750 unidades de xilanases). Numa nova aplicação, Ruiz et al. (2013b) desenvolveram filmes usando a fração hemicelulósica para reforçar as propriedades mecânicas e físicas da matriz polimérica de carreganano e da goma de alfarroba. O material obtido a partir da hemicelulose extraída pelo processo hidrotérmico

demonstrou ser um bom material para ser usado no reforço de filmes edíveis, e a utilização desta fração é importante no conceito de biorrefinaria.

3. Considerações finais

Neste trabalho, foi apresentado o pré-tratamento hidrotérmico como um processo promissor para a aplicação no conceito de biorrefinaria integrada de segunda geração. No processo hidrotérmico, a hemicelulose é solubilizada despolimerizada originando produtos de alto valor como os xilooligossacarídeos. Em este caso também se gera um substrato para a produção de bioetanol, fechando um ciclo completo no conceito de biorrefinaria, além de isto é necessário desenvolver e estudar novas formas de realizar o aquecimento e estratégias operacionais em forma contínua.

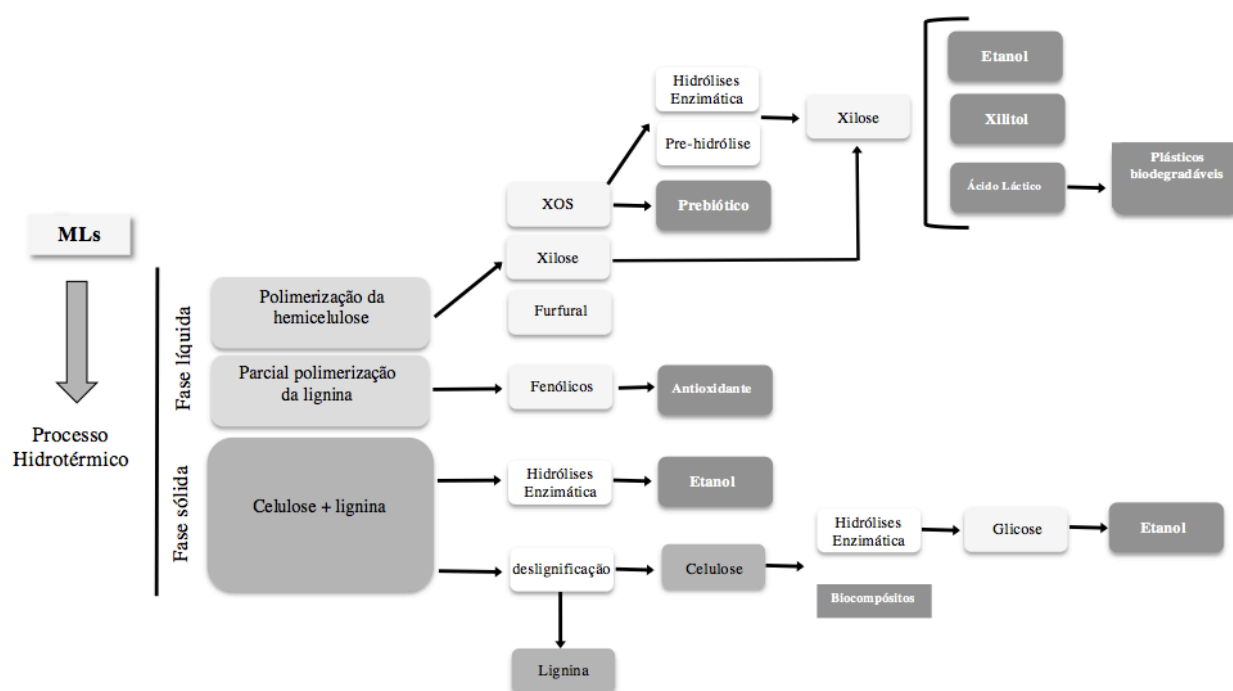


Figura 1. Esquema simplificado para o processo hidrotérmico usando o conceito de biorrefinarias

6. REFERÊNCIAS

Biofuels Make a Comeback Despite Tough Economy. Disponível a partir de: www.worldwatch.org.

F.O Licht's World Ethanol and Biofuels Report.

Liu J., Li M., Luo X., Chen L., Huang L., 2015. Effect of hot-water extraction (HWE) severity on bleached pulp based biorefinery performance of eucalyptus during the HWE–Kraft–ECF bleaching process. *Bioresour Technol.* 181, 183-190.

Michelin, M., Polizeli, MLTM., Ruzene, DS., Silva, DP., Vicente, AA., Jorge, JA., Terenzi, HF., Teixeira J.A., 2012. Xylanase and β -xylosidase production by *Aspergillus ochraceus*: New perspectives for the application of wheat straw autohydrolysis Liquor. *Appl Biochem Biotechnol.* 166, 336-347.

Romaní, A., Garrote, G., Alonso, J.L., Parajó, J.C., 2010. Bioethanol production from hydrothermally pretreated *Eucalyptus globulus* wood. *Bioresour Technol.* 101, 8706-8712.

Ruiz, H.A., Ruzene D.S., Silva D.P., Quintas M.A.C., Vicente, A.A., Teixeira J.A., 2010. Evaluation of a hydrothermal process for pretreatment of wheat straw – effect of particle size and process conditions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86-88-94.

Ruiz, H.A., Rodríguez-Jasso, R.M., Fernandes, B.D., Vicente, A.A., Teixeira, J.A., 2013a. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 21, 35-51.

Ruiz, HA., Cerqueira, MA., Silva, HD., Rodríguez-Jasso, RM., Vicente, AA., Teixeira, J.A., 2013b. Biorefinery valorization of autohydrolysis wheat straw hemicellulose to be applied in a polymer-blend film. *Carbohydr Polym.* 92, 2154-2162.

Vallejos, ME., Felissia FE., Kruseniski J., Area MC., 2015. Kinetic study of the extraction of hemicellulosic carbohydrates from sugarcane bagasse by hot water treatment. *Ind. Crops and Prod.* 67, 1-6.